

BEST AVAILABLE COPY**RESULT LIST**

1 result found in the Worldwide database for:

JP7149896 (priority or application number or publication number)

(Results are sorted by date of upload in database)

1 PRODUCTION OF POLYAMIC ACID SOLUTION

Inventor: NAWAI HIDETOSHI; MOROI NAGAHIRO; (+3)

Applicant: CENTRAL GLASS CO LTD

EC:

IPC: C08G73/10; C08G73/00; (IPC1-7): C08G73/10

Publication info: **JP7149896** - 1995-06-13

Data supplied from the **esp@comet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

PRODUCTION OF POLYAMIC ACID SOLUTION

Publication number: JP7149896
Publication date: 1995-06-13
Inventor: NANAI HIDETOSHI; MOROI NAGAIRO; TAKAHASHI HIROSHI;
HASEGAWA SEIJI; MARUTA TOSHIMICHI
Applicant: CENTRAL GLASS CO LTD
Classification:
- international: C08G73/10; C08G73/00; (IPC1-7): C08G73/10
- european:
Application number: JP19930301481 19931201
Priority number(s): JP19930301481 19931201

[Report a data error here](#)

Abstract of JP7149896

PURPOSE: To obtain a highly concentrated, highly viscous and homogeneous polyamic acid solution by simple operation using simple apparatus and free from foam grasping. Useful as, e.g. a raw material for polyimides, by mixing and reacting a tetracarboxylic acid component and diamine component and a solvent through autorotation/revolution centrifugal mixing process.
CONSTITUTION: A solution prepared by mixing a tetracarboxylic acid component (e.g. pyromellitic dianhydride) and a diamine component (e.g. 2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-diaminodiphenyl] and a solvent (e.g. gamma-butyrolactone) to effect reaction is fed into an autorotation/revolution centrifugal mixer where the solution is rapidly agitated and polymerized at room temperature, thus the highly concentrated, highly viscous and homogeneous polyamic acid solution is obtained by simple operation using simple apparatus. This solution is free from foam grasping and useful as a precursor for polyimides.

Data supplied from the [esp@comet](#) database - Worldwide

引用文献 2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-149896

(43) 公開日 平成7年(1995)6月13日

(51) Int.Cl.⁸

C 0 8 G 73/10

識別記号

N T F

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平5-301481

(22) 出願日 平成5年(1993)12月1日

(71) 出願人 000002200

セントラル硝子株式会社

山口県宇部市大字神宇部5253番地

(72) 発明者 七井 秀寿

埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ

ル硝子株式会社東京研究所内

(72) 発明者 随井 長広

埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ

ル硝子株式会社東京研究所内

(72) 発明者 高橋 宏

埼玉県川越市今福中台2806番地 セントラ

ル硝子株式会社東京研究所内

(74) 代理人 弁理士 坂本 栄一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアミド酸溶液の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 簡単な装置を用いた簡単な操作により、均一なしかも泡の噛み込みのない高濃度かつ高粘度のポリアミド酸溶液を製造する方法を提供する。

【構成】 テトラカルボン酸成分とジアミン成分と溶媒を混合・反応させてポリアミド酸溶液を製造する方法において、自公転遠心式混合方法により混合する。

(2)

特開平 7-149896

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 テトラカルボン酸成分とジアミン成分と溶媒を混合・反応させてポリアミド酸溶液を製造する方法において、自公転遠心式混合方法により混合することを特徴とするポリアミド酸溶液の製造方法。

【請求項2】 テトラカルボン酸成分溶液とジアミン成分溶液を混合・反応させてポリアミド酸溶液を製造する方法において、自公転遠心式混合方法により混合することを特徴とするポリアミド酸溶液の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ポリイミドの前駆体として有用なポリアミド酸溶液の製造方法に関し、さらに詳しくは高粘度のポリアミド酸溶液に好適な製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリイミドは耐熱性、機械的強度に優れた樹脂として、エレクトロニクス、電気、光学用途の材料として広く使用されている。ポリイミドは通常、テトラカルボン酸の反応性誘導体とジアミンを反応させて得られるポリアミド酸を加熱脱水閉環させることにより製造される。テトラカルボン酸の反応性誘導体およびジアミンは常温において固体である場合には、それぞれの成分をあらかじめ溶媒に溶解したうえで混合・反応するのが反応操作を容易にするので、この様な方法で実施されることが多い。

【0003】テトラカルボン酸の反応性誘導体およびジアミンをN-メチルピロリドンなどのアミド系溶媒の存在下に混合・反応を行うと反応初期に固体が析出し、攪拌すると時間の経過とともに均一なポリアミド酸溶液が得られ、これを150℃以上で行えば縮合反応が逐次的に起こりポリイミドが得られる。

【0004】ポリアミド酸溶液の粘度は分子構造、重合度、濃度により0.1~100000ポイズあるいはそれ以上の広範囲にわたるが、特に薄膜のコーティング材として使用する以外の用途においては、できるだけ高粘度のものが望ましい。

【0005】ところが、高粘度のポリアミド酸は一般的に高粘度であり、反応途中において攪拌・混合が困難になることがあり、反応原料の選択、反応原料の前処理、混合、攪拌についての装置および操作に関して種々の工夫がなされている。

【0006】例えば、テトラカルボン酸二無水物を予め水あるいはアルコールなどで一部加水分解またはエステル化して生成するポリアミド酸溶液の粘度を低下させる方法が知られている。また、ジアミン溶液にテトラカルボン酸を添加する速度をコントロールすることで急激な粘度の上昇を避ける方法がとられる。あるいは、連続処理装置を使用し、その際、強力な剪断力をえるために

いる。

【0007】

【発明の解決しようとする課題】テトラカルボン酸二無水物を予め水あるいはアルコールなどで一部加水分解またはエステル化することによりポリアミド酸溶液の粘度を低下させる方法は、余分な操作が加わり経済上不利である。

【0008】ジアミン溶液にテトラカルボン酸を添加する速度をコントロールするには特別な調節装置と添加に長時間を要するという問題点がある。また、連続装置では単一のポリアミド酸の製造を行うには好ましいが、エレクトロニクス用に要求される多種類の品種を製造するには、品種変更に伴う装置の洗浄、調整などが煩雑であり必ずしも望ましいものではない。

【0009】さらに、厚膜コーティング用あるいは層間絶縁膜用などに望ましい高粘度のポリアミド酸を製造する場合、テトラカルボン酸の反応性誘導体およびジアミンを混合した時に一旦生成する固体の溶解均一化には大きな駆動力の攪拌機を必要とし、均一な溶液を得るためには攪拌羽根型の攪拌機では特殊な羽根の形状を要し、また、この様な攪拌においては得られるポリアミド酸溶液は均一にはなにくく、さらに、空気との界面から空気の泡を噛み込みので、得られたポリアミド酸溶液から形成された膜は散乱が増加するので光学用途に適さず、耐電圧が低下するので電気・エレクトロニクス用途に不適当であるなどの種々の問題点がある。

【0010】本発明では、簡単な装置を用いた簡単な操作により、均一なしかも泡の噛み込みのない高粘度かつ高粘度のポリアミド酸溶液を製造する方法を提供する。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、テトラカルボン酸の反応性誘導体およびジアミンを混合してポリアミド酸を製造する方法に関する均一性および泡のかみこみの問題を解決するために、あらかじめテトラカルボン酸成分、ジアミン成分を混合溶解した溶液をそれぞれ調製し、これら各成分溶液がほぼ当量となるように容器に秤取された場合の各成分溶液の挙動を観察したところ、高粘度のテトラカルボン酸溶液、特にテトラカルボン酸とジアミンからなるオリゴマー溶液とジアミン溶液は、これら溶液の粘度差からすみやかに混和せず、低溶液粘度のまま二相分離することが認められ、これを攪拌羽根を具えた攪拌機により攪拌すると泡の噛み込みが著しいことが分かった。そこで、この二層に分離した混合液を自公転遠心方式により急速に均一混合することにより重合させると、泡の噛みこみのない高粘度で均質な溶液が、簡便に得られることが見出された。

【0012】すなわち、本発明は、テトラカルボン酸成分とジアミン成分と溶媒を混合・反応させてポリアミド酸溶液を製造する方法において、あるいはテトラカルボ

(3)

特開平7-149896

3

リアミド酸溶液を製造する方法において、自公転遠心式混合方法により混合することを特徴とするポリアミド酸溶液の製造方法である。

【0013】テトラカルボン酸成分溶液は、テトラカルボン酸成分を溶媒に溶解したものである。溶媒は特に限定されず、N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒、γ-ブチロラクトン、α-メチル-γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、δ-バレロラクトン、γ-カプロラクトン、ε-カプロラクトンなどのラクトン類、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどのカーボネート類、酢酸ブチル、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテートなどのエステル類、ジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル類、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、アセトフェノンなどのケトン類、ブタノール、オクタノール、エチルセロソルブなどのアルコール*



【0018】(Xは単結合、-O-、-S-、-C(=O)-、-S(=O)-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-である。環炭素に結合する水素原子は、任意にアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、i-プロピル基、n-プロピル基、ブチル基などまたはフルオロアルキル基、例えば、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基などで置換されていてもよい。)で表されるものが好適に使用できる。

【0019】具体的には、ベンゼンテトラカルボン酸、例えば、ピロメリット酸、トリフルオロメチルベンゼンテトラカルボン酸、ビストリフルオロメチルベンゼンテトラカルボン酸、ジフルオロベンゼンテトラカルボン酸、およびビフェニルテトラカルボン酸、ターフェニルテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ヘキサフルオロイソプロピリデンジフタル酸、オキシジフタル酸、シクロブタンテトラカルボン酸、ビスクロ(2,2,2)オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸などを例示することができる。

【0020】また、テトラカルボン酸無水物と0.5当量※40



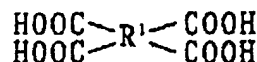
【0023】(Xは単結合、-O-、-S-、-C(=O)-、-S(=O)-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-である。環炭素に結合する水素原子は、任意にアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、i-プロピル基、n-プロピル基、ブチル基などまたはフルオロアルキル基、例えば、トリフルオロメチル基、ペンタフル

*類を始め、鎖状または環状の尿素系、スルフォキシド系、スルフォン系、炭化水素系、ハロゲン系溶媒などをあげることができる。

【0014】テトラカルボン酸成分は、実質的にテトラカルボン酸として反応性を有すればよく、テトラカルボン酸の二無水物、エステル、酸ハロゲン化物などの誘導体またはジアミンなどとのオリゴマーである。このようなテトラカルボン酸としては、とくに限定する必要はなく、下記一般式

【0015】

【化1】



【0016】(R'は4価の有機基である。)で表されるものであればよい。R'は、例えば、

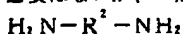
【0017】

【化2】



※量未満の水、アルコールあるいはジアミンから得られる反応生成物もテトラカルボン酸成分として使用でき、水またはアルコールとの反応生成物は高濃度溶液における重合度および粘度調整に有用であり、0.5当量未満のジアミンとから得られるオリゴマー化テトラカルボン酸無水物およびその水またはアルコールとの反応生成物は、テトラカルボン酸成分の高濃度低粘度溶解に有用である。さらに、オリゴマー化テトラカルボン酸成分は50~100℃で1時間程度クッキング処理することにより重合度を調整することも可能である。

【0021】ジアミン成分溶液は、ジアミンの1種類以上を含む溶液であり、ジアミンの種類はとくに限定する必要はないが、一般式



(R'は2価の有機基である。)で表されるものが使用できる。R'は、例えば、

【0022】

【化3】



るものが好適に使用できる。

【0024】具体的には、o-, m-, p-フェニレンジアミン、2,4-ジアミノトルエン、2,5-ジアミノトルエン、2,4-ジアミノキシレン、2,4-ジアミノジュレン、ジメチル4,4'-ジアミノジフェニル、ジアルキル4,4'-ジアミノジフェニル、ジメト

7

けることが少ないという特徴を有している。

【0033】すなわち、本発明の方法は、自転、公転を被処理物に同時に作用させることを特徴とするが、自転による攪拌のみをあらかじめ行い、ついで公転による脱泡処理を行うことも可能であるが、同時に処理する方法と比較して好ましくない。この場合、攪拌は容器自体の回転による攪拌、また、公転は、遠心沈降機などの方法に代えることができる。

【0034】自転は、容器の中心線を回転軸と合致させ0.1～5000rpmの回転を容器に与えることで行われるが、その方法は特に限定されない。例えば、公転する基板上に設けられた回転機による方法、公転用回転機または独立の回転機からプーリー、歯車などの回転力伝達装置を介する方法により自転を行うことができる。また、公転は容器の重心を通らない線を回転軸とする0.1～5000rpmの回転により行われる。自転が0.1rpm以下では攪拌の効果が低く、攪拌に要する時間が長くなり実用的ではなく、5000rpm以上では安定的に回転を維持することが困難でありいずれも好ましくない。また、公転が0.1rpm以下では充分な遠心力が容器の内容物に懸からず得られたポリアミド酸には泡が噛み込まれ、5000rpm以上では安定的に回転を維持することが困難でありいずれも好ましくない。

【0035】自転軸と公転軸は平行であっても、平行でなくても良く、したがって、互いになす角度は任意であるが、好ましくは容器は公転の中心方向に傾き、公転面と自転軸とがなす角度は10～80度であり、より好ましくは30～60度であるが、通常45度程度で行う。

以下に実施例をもって本発明を説明するが、これらの態様に限定されるものではない。

【0036】

【実施例】

実施例1

温度計、攪拌装置、還流コンデンサー、窒素導入管を具えたガラス製4ツロセパラブルフラスコに225.49g (0.704mol) の2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノジフェニル(以下、「ABL」という。)、399.32g (1.8307mol) のピロメリット酸二無水物(以下、「PMDA」という。)、147.4741g (0.1735mol) の2, 2'-ビス(4-(4-マレイミド-2-トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン(以下、「OFM」という。)を仕込み、134.3gのγ-ブチロラクトンを加え60℃で1時間攪拌し、テトラカルボン酸無水物のオリゴマー溶液を調製した。同様に358.83gのABL (1.12mol)、8.11g (0.0346mol) の1, 3-ビス(γ-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン

(5)

特開平7-149896

8

γ-ブチロラクトンを加え室温で攪拌溶解し、ジアミン成分溶液を調製した。

【0037】精密定量ポンプの設定流量、設定時間と給液量の関係を明らかにし定量性を確認した後、調製したテトラカルボン酸のオリゴマー溶液およびジアミン成分溶液の各成分について、それぞれ20ml/minの流量で3.4分および10ml/minの流量で3.13分に設定し、テトラカルボン酸とジアミン成分のほぼ等モル量を150mlポリエチレン製ボトルに計量注入し密栓した。テトラカルボン酸のオリゴマー溶液およびジアミン成分溶液の計量注入量は、それぞれ82.355g (43.854mmol) および38.180g (43.783mmol) で仕込みモル比(テトラカルボン酸成分/ジアミン成分)は1.002であり、この段階では、2液は相分離しており粘度の上昇すなわち重合の進行は認められなかった。

【0038】これを引続き室温において自公転遠心式混合機(アイ・ケイ・エス社製SNB-350)により急速に混合重合させ、固形分濃度36.5wt%の透明粘稠なポリアミド酸溶液を得た。すなわち、公転軸に関して対象の位置に配置され自転軸と公転軸とが45度をなす様に内傾して設けられた2個の容器ホルダーに上記したポリエチレン製ボトルとダミーを固定し、公転回転数目盛りを9、自転回転数目盛りを3に設定して、回転を開始した。この時の公転の回転数は約1300rpmであり、自転の回転数は約100rpmであった。約30秒の回転の後、自転の目盛りを0(自転は停止しない)とし、公転のみ同一の回転数を保持し、その40秒後に公転を停止することで、混合重合操作を行った。

【0039】得られたポリアミド酸溶液について24時間後に見掛け粘度を測定したところ62000ポイズで、泡の咬み込みがなく均質な溶液であった。

実施例2

150mlポリエチレン製ボトルに10.706gのABL (33.432mmol) を秤取し、これに102gのN,N-ジメチルアセトアミドを加え溶解させた。これに、さらに7.294gのPMDA (33.440mmol) を仕込みそのまま密栓した。

【0040】これを引続き実施例1と同一の条件で、自公転遠心式混合機により急速に混合重合させ、固形分濃度15wt%の透明粘稠なポリアミド酸溶液を得た。得られたポリアミド酸溶液について24時間後に見掛け粘度を測定したところ2700ポイズで、泡の咬み込みがなく均質な溶液であった。

【0041】実施例3

温度計、攪拌装置、還流コンデンサー、窒素導入管を具えたガラス製4ツロセパラブルフラスコに10.396g (32.464mmol) のABL、19.104g (64.932mmol) のジフェニルカルボン酸二無

(6)

特開平 7-149896

9

10

温で30分間攪拌し、テトラカルボン酸無水物のオリゴマー溶液を調製した。一方、6.501g (32.464mmol) のオキシジアニリンに38gのN-メチルピロリドンを加え室温で攪拌溶解し、ジアミン成分溶液を調製した。

【0042】テトラカルボン酸無水物のオリゴマー溶液 97.750g (16.234mmol) とジアミン成分溶液 22.250g (16.232mmol) を150ml ポリエチレン製ボトルに秤取り密栓した。この段階では、2液は相分離しており粘度の上昇すなわち重合の進行は認められなかった。

【0043】これを引続き室温において自公転遠心式混合機 (アイ・ケイ・エス社製 SNB-350) により急速に混合重合させ、固形分濃度 15.0wt% の透明粘稠なポリアミド酸溶液を得た。すなわち、公転軸に関して対象の位置に配置され自転軸と公転軸とが45度をなす様に内傾して設けられた2個の容器ホルダーに上記したポリエチレン製ボトルとダミーを固定し、公転回転数目盛りを9、自転回転数目盛りを3に設定して、回転を開始した。この時の公転の回転数は約1300rpmであり、自転の回転数は約100rpmであった。約30秒の回転の後、自転の目盛りを0とし (自転は停止しない)、公転のみ同一の回転数を保持し、その40秒後に公転を停止することで、混合重合操作を行った。

【0044】得られたポリアミド酸溶液について24時間後に見掛け粘度を測定したところ2000ポイズで、泡の咬み込みがなく均質な溶液であった。

比較例 1

実施例1で調整したテトラカルボン酸のオリゴマー溶液とジアミン溶液を用いて、同一のポンプ流量条件で、テトラカルボン酸とジアミン成分のほぼ等モル量を150ml ポリエチレン製ボトルに計量注入し密栓した。

【0045】テトラカルボン酸のオリゴマー溶液およびジアミン成分溶液の計量注入量は、それぞれ82.512g (43.937mmol) および38.178g (43.780mmol) で仕込みモル比 (テトラカルボン酸成分/ジアミン成分) は1.004であり、この段階では、2液は相分離しており粘度の上昇すなわち重合は進行は認められなかった。

【0046】ついで、この容器にテフロン製の攪拌羽根を備えた攪拌機を用いて攪拌を開始したところ、粘度が急激に上昇し攪拌できなくなった。この後、この容器を*

* 放置しておいても均一な溶液とはならなかった。

【0047】比較例 2

実施例1で調整したテトラカルボン酸のオリゴマー溶液とジアミン溶液を用いて、同一のポンプ流量条件で、テトラカルボン酸とジアミン成分のほぼ等モル量を150ml ポリエチレン製ボトルに計量注入し密栓した。

【0048】テトラカルボン酸のオリゴマー溶液およびジアミン成分溶液の計量注入量は、それぞれ82.315g (43.833mmol) および38.177g (43.779mmol) で仕込みモル比 (テトラカルボン酸成分/ジアミン成分) は1.001であり、この段階では、2液は相分離しており粘度の上昇すなわち重合は進行は認められなかった。

【0049】これを引続き室温において実施例1で用いた自公転遠心式混合機により処理した。ただし、公転を200rpmに減らし、自転のみを約100rpmで30秒間とした。この場合、攪拌は充分に行われポリアミド酸溶液は得られたが泡の発生が目視で認められた。

【0050】比較例 3

実施例1で調整したテトラカルボン酸のオリゴマー溶液とジアミン溶液を用いて、同一のポンプ流量条件で、テトラカルボン酸とジアミン成分のほぼ等モル量を150ml ポリエチレン製ボトルに計量注入し密栓した。

【0051】テトラカルボン酸のオリゴマー溶液およびジアミン成分溶液の計量注入量は、それぞれ82.595g (43.982mmol) および38.186g (43.790mmol) で仕込みモル比 (テトラカルボン酸成分/ジアミン成分) は1.004であり、この段階では、2液は相分離しており粘度の上昇すなわち重合は進行は認められなかった。

【0052】これを引続き室温において遠心機 (国産遠心機 H103N) により、公転のみを約3000rpmで70秒間行った。この場合、混合は行われず内容物は2層のままであった。

【0053】

【発明の効果】テトラカルボン酸成分とジアミン成分を混合・重合させて、高粘度のポリアミド酸溶液を製造する場合に、本発明の方法においては自転と公転を同時に行うことにより混合と反応を短時間のうちに行うことができ、均一なしかも泡の噛み込みのないポリアミド酸溶液を製造することができるという効果を奏する。

フロントページの続き

(72)発明者 長谷川 政治

埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ

ル電子株式会社東京研究所内

(72)発明者 丸田 順道

埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ

ル電子株式会社東京研究所内